WO2000066662A1 20001109 THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION
Assignee/Applicant: BASF AG ; KNOLL KONRAD ; REBIZAK RICHARD ; ANDERLIK RAINER ; PHILIPP SABINE ; WUENSCH JOSEF **Inventor(s)** : KNOLL KONRAD ; REBIZAK RICHARD ; ANDERLIK RAINER ; PHILIPP SABINE ; WUENSCH JOSEF **Priority (No,Kind,Date)** : DE19920257 A 19990503 A **Application(No,Kind,Date)**: EP0003815 W 20000427 **IPC**: 7C 08L 53/02 A **Language of Document**: GER **Abstract**:

The invention relates to a thermoplastic elastomer composition containing: a) 5 to 99 wt. % of a block copolymer which is constructed of hard blocks S comprised of vinyl aromatic monomers and constructed of one or more statistical soft blocks B/S comprised of dienes and of vinyl aromatic monomers; b) 1 to 95 wt. % of a plasticizer with a higher polarity than that of white oil and with a lower polarity than that of diisooctylphthalate; c) 0 to 50 wt. % of a polyolefin, and; d) 0 to 60 wt. % of additives, whereby the sum of a) through d) equals 100 wt. %. The invention also relates to the use of the shaping materials for producing flexible and elastic shaped bodies as well as to the shaped bodies produced therefrom.

AB__

Legal Status:

Date	+/-	Code	Description
2000 1109	(+)	AK	DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
2000 1109	(+)	AL	DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of corresponding patent document: A1; GH GM KE LS MW SD SL SZ TZ UG ZW AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG
2000 1207		DFPE	REQUEST FOR PRELIMINARY EXAMINATION FILED PRIOR TO EXPIRATION OF 19TH MONTH FROM PRIORITY DATE
2001 0103		121	EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN THIS APPLICATION
2001 1024		ENP	ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : US; Corresponding patent document: 2001 959395; Publication date of corresponding patent document: 20011024; Kind code of corresponding patent document: A;
2002 0814		REG	REFERENCE TO NATIONAL CODE : DE; : 8642;
2004 0130		NENP	NON-ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : JP;

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66662
C08L 53/02	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03815

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. April 2000 (27.04.00)

(30) Prioritätsdaten:
199 20 257.5 3. Mai 1999 (03.05.99) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Str. 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). REBIZAK, Richard [FR/DE]; Sternstr. 221, D-67063 Ludwigshafen (DE). ANDERLIK, Rainer [DE/DE]; Albert-Fraenckel-Str. 9, D-69126 Heidelberg (DE). PHILIPP, Sabine [DE/DE]; Sudetenstr. 23, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). WÜNSCH, Josef [DE/DE]; Gartenstr. 31C, D-67105 Schifferstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE ELASTOMERZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a thermoplastic elastomer composition containing: a) 5 to 99 wt. % of a block copolymer which is constructed of hard blocks S comprised of vinyl aromatic monomers and constructed of one or more statistical soft blocks B/S comprised of dienes and of vinyl aromatic monomers; b) 1 to 95 wt. % of a plasticizer with a higher polarity than that of white oil and with a lower polarity than that of diisooctylphthalate; c) 0 to 50 wt. % of a polyolefin, and; d) 0 to 60 wt. % of additives, whereby the sum of a) through d) equals 100 wt. %. The invention also relates to the use of the shaping materials for producing flexible and elastic shaped bodies as well as to the shaped bodies produced therefrom.

(57) Zusammenfassung

Eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung, enthaltend a) 5 bis 99 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblöcken S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist, b) 1 bis 95 Gew.-% eines Weichmachers mit einer höheren Polarität als Weissöl und einer geringeren Polarität als Diisooctylphthalat, c) 0 bis 50 Gew.-% eines Polyolefines und d) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe, wobei die Summe aus a) bis d) 100 Gew.-% beträgt, die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von flexiblen und elastischen Formkörpern, sowie die daraus hergestellten Formkörper.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Thermoplastische Elastomerzusammensetzung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung, enthaltend

a) 5 bis 99 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblöcken S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist,
b) 1 bis 95 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels mit einer höheren Polarität als Weißöl und einer geringeren Polarität als Dioctylphthalat,
c) 0 bis 50 Gew.-% eines Polyolefines und
d) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe,

wobei die Summe aus a) bis d) 100 Gew.-% beträgt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von flexiblen und elastischen Formkörpern, sowie die daraus hergestellten Formkörper.

Thermoplastischen Elastomerenzusammensetzung auf Basis von hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien oder Styrol-Isopren Blockcopolymeren (S-TPE) und gegebenenfalls Polyolefinen sind bekannt (z.B.: EP-A 0 583 228, EP-A 0 623 651, EP A 0 712 892 oder EP-A 0 845 498). Durch die Wahl der Hilfsstoffe und die Mischungsverhältnisse lassen sich die Materialeigenschaften wie Elastizität, Härte, Zugfestigkeit oder Haftung in weiten Bereichen einstellen. Als Weichmacher werden üblicherweise aromatenarme paraffinische Öle, naphthenische Öle oder oligomere Polybutadiene eingesetzt.

Thermoplastische Elastomere oder Elastomerzusammensetzugen auf Basis von Blockcopolymeren aus Styrol und Butadien mit einem oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S sind aus WO 95/35335 und WO 96/20248 bekannt. Sie weisen gegenüber thermoplastischen Elastomeren mit einer Weichphase aus einem reinen Butadienblock eine bessere Verarbeitbarkeit, bessere Witterungsbeständigkeit bessere thermische Schmelzestabilität sowie eine bessere Bedruckbarkeit und Bemalbarkeit z.B. mit Lacken auf.

Aufgrund der höheren Polarität der Weichblöcke B/S sind diese Blockcopolymeren nur begrenzt mit Weißöl verträglich, die üblicherweise als Plastifizierungsmittel für klassische S-TPE's eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweist und die insbesondere bei Verwendung von Blockcopolymeren mit statistischen Weichblöcken B/S in jeder gewünschten Härte ohne Auschwitzen des Plastifizierungsmittels einstellbar ist.

Demgemäß wurde die oben beschriebene thermoplastische Elastomerzusammensetzung gefunden.

Die thermoplastische Elastomerzusammensetzung enthält 5 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 49 bis 94 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblöcken S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist.

Geeignete vinylaromatische Monomere sowohl für die Hartblöcke S als auch für die statistischen Weichblöcke B/S sind Styrol, α-Styrol, Vinyltoluol oder Mischungen davon.

Als Diene können Butadien, Isopren, Piperylen, 1-Phenylbutadien oder Mischungen davon verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden Blockcopolymere aus Styrol und Butadien.

Die Herstellung und Eigenschaften solcher Blockcopolymeren sind beispielsweise in WO 95/35335 oder WO 97/40079 beschrieben. Sie sind durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines polaren Cosolvents oder eines Kaliumsalzes erhältlich.

Für die Eignung der Blockcopolymeren als thermoplastische Elastomere ist die Morphologie wichtig, die sich durch die Unverträglichkeit der Blöcke S und B/S einstellt. Die Blöcke B/S aggregieren in der Weichphase, welche die kontinuierliche Matrix bildet und für das gummielastische Verhalten bei Gebrauchstemperatur verantwortlich sind. Die Blöcke S liegen vorwiegend in Form isolierter, meist kugelförmiger Einschlüsse vor, die als physikalische Vernetzungspunkte wirken.

Besonders geeignet als thermoplastische Elastomere sind symmetrische Dreiblockcopolymere oder Sternblockcopolymere mit außenliegenden Blöcken S und ein oder mehreren dazwischenliegenden Blöcken B/S.

Das Blockcopolymere weist bevorzugt einen Diengehalt von weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 40 Gew.-% auf, bezogen auf das gesamte Blockcopolymere.

Der Anteil der aus den Blöcken B/S gebildeten Weichphase beträgt in der Regel mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymere. Die aus den vinylaromatischen Monomeren gebildeten Blöcke S bilden die Hartphase, deren Gewichtsanteil maximal 40 Gew.%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% ausmacht.

Durch den statistischen Aufbau der Weichblöcke B/S beträgt die Glasübergangstemperatur in der Regel -50 bis + 25°C, bevorzugt -50 bis + 5°C, besonders bevorzugt -50 bis -15°C. Die Glastemperatur des Hartblockes S liegt bevorzugt über 25°C, besonders bevorzugt über 50°C.

Vorzugsweise besteht der Weichblock B/S aus 30 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-% an vinylaromatischem Monomer und 25 bis 70 Gew.-% Dien, besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-%. Der Weichblock B/S kann in mehrere statistische Unterblöcke mit unterschiedlichen Molekulargewichten oder unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen unterteilt sein.

Das Molekulargewicht des Weichblockes B/S beträgt üblicherweise von 2.000 bis 250.000, bevorzugt von 20.000 bis 150.000, besonders bevorzugt 60.000 bis 120.000 [g/mol].

Das Molekulargewicht eines Blockes S beträgt in der Regel 1.000 bis 200.000, bevorzugt 5.000 bis 50.000, besonders bevorzugt 15.000 bis 25.000 [g/mol]. Das Blockcopolymere kann aus Blöcken S mit gleichen oder unterschiedlichen Molekulargewichten aufgebaut sein.

Gewöhnlich werden die Blockcopolymeren mit Stabilisatoren versetzt. Als Stabilisatoren eigenen sich beispielsweise sterisch gehinderte Phenole wie Irganox® 1076 oder Irganox® 3052 der Firma Ciba-Geigy, Basel oder α-Tocopherol (Vitamin E).

Die thermoplastische Elastomerzusammensetzung enthält ferner 1 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 49 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels mit einer höheren Polarität als Weißöl und einer geringeren Polarität als Diisooctylphthalat. Besonders bevorzugt werden Plastifizierungsmittel verwendet, die nur geringfügig polarer als Weißöl sind. Geeignete Plastifizierungsmittel sind beispielsweise Substanzen, die polare Gruppen wie Ester, Amide, Ether sowie einem aliphatischen Rest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen. Beispiele hierfür sind natürliche oder synthetische Fettsäureester, Fettsäureamide oder Fettalkoholester. Bevorzugte Fettalkoholester sind die der Zitronensäure, Adipinsäure oder anderer Di- oder Oligocarbonsäuren. Die genannten Plastifizierungsmittel können einzeln oder in Mischungen verwendet werden. Es können auch Mischungen mit paraffinischen oder naphthenischen Ölen verwendet werden. Die besten mechanischen Eigenschaften werden erhalten, wen man eine Mischung eines Plastifizierungsmittels mit Weißöl verwendet, wobei das Weißöl in einer Menge zugesetzt wird, bei der gerade keine Entmischung mit dem Blockcopolymeren eintritt.

Bevorzugt werden als Plastifizierungsmittel Pflanzenöle, wie Sonnenblumenöl, oder eine Mischung aus Pflanzenölen und Weißöl verwendet.

Über die Menge des Plastifizierungsmittels können Härte und Fließfähigkeit der thermoplastischen Elastomerenzusammensetzung in weiten Bereichen eingestellt werden.

Die thermoplastische Elastomerzusammensetzung kann 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Polyisobutylen, Ethylen-Propylen-Kautschuke, sowie EPDM-Kautschuke enthalten. Bevorzugt werden Metallocenpolyethylen mit enger Molekulargewichtsverteilung und Polyolefine mit hoher Kristallitschmelztemperatur wie Polypropylen verwendet. Durch weiche Polyolefine kann die Medienbeständigkeit, beispielsweise gegenüber Ölen und Lösungsmittel, sowie die Weiterreißfestigkeit der Elastomerzusammensetzung verbessert werden, durch kristalline Polyolefine die Wärmeformbeständigkeit und der Druckverformungsrest.

Als weitere Komponenten kann die Elastomerzusammensetzung Zusatzstoffe aller Art, üblicherweise in Mengen im Bereich von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Elastomerzusammensetzung, enthalten. Als Zusatzstoffe kommen z.B. faser- und pulverförmige Füll- und Verstärkungsstoffe, Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Pigmente, Farbstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, wie Gleit- und Entformungsmittel in Frage. Bevorzugt

werden anorganische Füllstoffe, wie Talkum, Karbonate, Sulfate, mehr oder weniger hydratisierte Oxyde, insbesondere Titandioxid, Ca- und Mg-silikate, Silikate wie Aerosil, Kieselgel oder Kieselgur, oder Ruß verwendet. Weitgehend transparente Mischungen sind durch den Zusatz sogenannter Nanocomposits zugänglich. Dies sind Schichtsilikate wie Montmorillonit, die bevorzugt mit Hydrophobiermitteln wie Aminen oder Salzen mit quarternisierten Aminen imprägniert wurden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können durch Mischen und Homogenisieren der Komponenten nach den in der Kunststofftechnologie üblichen Methoden erhalten werden, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten variieren kann. Geeignete Mischvorrichtungen sind beispielsweise kontinuierliche oder diskontinuierliche Kneter, Banbury-Mischer oder gleichsinnig oder gegensinnig drehende Ein- oder Zweischneckenextruder.

Die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung ist elastisch, thermoplastisch verarbeitbar und durch Wiederaufschmelzen leicht recyclierbar. Wegen der hervorragenden Verarbeitbarkeit und verträglichkeit mit Thermoplasten auf Styrolbasis, wie glasklares Polystyrol (GPPS), schlagfestes Polystyrol (HIPS), Styrol-Butadien-Blockcopolymeren wie Styrolux® der BASF Aktiengesellschaft oder K-Resin® (Phillips), Styrol-Acrylnitril-Polymeren (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeren (ABS) oder Polyphenylenether bietet sich die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung im Zweikomponenten-(2K)-Spritzguß an. Die Grenzfläche zwischen der Hartkomponenten und der erfindungsgemäßen Elastomerzusammensetzung als Weichkomponente ist außerdem transparent. Mit dem 2K-Spritzguß lassen sich so flexible und starre Teile in einem Guß herstellen. Als Hartkomponente kommen ferner Polyester und Polycarbonat in Frage.

Die erfindungsgemäßen Elastomerzusammensetzung läßt sich auch ohne Koronabehandlung gut bemalen und bedrucken. Sie eignet sich daher zur Herstellung von elastischen und flexiblen Formteilen, wie Spielzeuge, Spielzeugteile, "Soft-Touch"-Anwendungen, wie Griffe oder Antirutschausrüstungen, Dichtungen, Schalter, Gehäuse mit Dichtlippen, Bedienknöpfe, Flexodruckplatten, Schuhsohlen, Schläuche, Profile, medizinische Artikel wie Infusionsbestecke, Dialyseeinheiten und Atemmasken, Hygieneartikel wie Zahnbürsten, Kabel-Isolier- und Mantelmassen, Schallschutzelemente, Faltenbälge, Walzen oder Walzenummantelungen, und Teppichrücken.

Beispiele

Die Herstellung eines symmetrischen S-B/S-S -Dreiblockcopolymeren erfolgte analog den Beispielen aus WO 97/40079, wobei jedoch jeweils 1638 g Styrol für die endständigen Blöcke S und eine Mischung aus 3750 g Styrol und 3378 g Butadien für den statistischen Weichblock B/S verwendet wurde. Die Polymerisation wurde mit 87,3 mmol s-Butyllithium in Gegenwart von 2,36 mmol Kalium-3,7-dimethyl-3-oktanoat initiiert. Das Blockcopolymere besaß ein mittels GPC gegen Polystyrolstandard ermitteltes zahlenmittleres Molekuargewicht M_n von 136.000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 163.000 g/mol.

Das symmetrische S-B/S-S - Dreiblockcopolymer kann bis zu 10 Gew.-% Weißöl aufnehmen. Durch Zusatz von Sonnenblumenöl kann der Gesamtölgehalt bis über 50 Gew.-% gesteigert werden. Tabelle 1 gibt die Stabilitätsgrenze wieder.

Tabelle 1: Stabilitätsgrenze des Weißölanteils bei unterschiedlichem Gesamtölanteil in der thermoplastischen Elastomerzusammensetzung

Gesamtölgehalt [Gew.-%], bezogen auf die Elastomerzusammensetzung	10	20	30	40	50
Stabilitätsgrenze bei Weißölanteil [%]	100	62	42	39	32

Das Blockcopolymere wurde auf einem Zweischneckenextruder ZSK 25/2 bei 180°C mit einer vorgemischten Weißöl/Sonnenblumenöl-Mischung (40/60) vermischt. Gesamtölanteil und Eigenschaften der so erhaltenen thermoplastischen Elastomerzusammensetzung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die DSC-Messungen belegen, daß die Weichphase selektiv durch die Ölmischung plastifiziert wird. Die Glasübergangstemperatur der Weichphase Tg (weich) wird von ca. -40°C bis fast -80°C abgesenkt, während die Glasübergangstemperatur der Hartphase Tg (hart) praktisch unbeeinflußt bei ca 60°C liegt.

Die Shore-A-Härte nimmt praktisch linear mit steigendem Ölgehalt ab. Selbst bei einer Shore-A-Härte im Bereich von 10 liegen die mechanischen Werte noch auf einem akzeptablen Niveau. Die Reißdehnung erreicht bei 40 Gew.-% Gesamtölgehalt ein Maximum von 1200 %.

Tabelle 2: Eigenschaften der thermoplastischen Elastomerzusammensetzung in Abhängigkeit vom Gesamtölgehalt einer Weißöl/Sonnenblumenöl-Mischung (40/60)

Gesamtölgehalt [Gew.-%]	0	5	10	20	30	40	50
Glasübergangstemperatur der Weichphase Tg [°C]	-38	-43	-48	-60	-65	-72	-78
Shore-Härte A	82	68	63	47	30	16	11
Reißfestigkeit [N/mm2]	27	24	23	19	12	5	3
Reißdehnung [%]	600	700	800	980	1150	1200	1100

Durch den Ölzusatz läßt sich die Schmelzfließfähigkeit MFI wesentlich verbessern (Tabelle 3). Somit gelingt es auch Fließfähigkeiten einzustellen, die den Spritzguß bei niedrigen Temperaturen und kurzen Entformungszeiten erlauben.

Tabelle 3: Schmelzfließfähigkeit MFI [5 kp, 10 min^{-1}] von Elastomerzusammensetzungen in Abhängigkeit vom Gesamtölgehalt (Weißöl/Sonnenblumenöl 30/70) und der Temperatur

	Gesamtölgehalt [Gew.-%]						
	0	5	10	20	30	40	50
100°C					2,4	9,5	30
110°C				1,4	6,0	21,6	79
120°C				3,3	10,0	43,0	
130°C			1,6	6,0	20,1	87,8	
140°C			3,7	11,6	36,3	136	
150°C		3,5	6,9	18,4	59,3		
160°C	2,9	6,3	11,3	31,5	99,6		
170°C	5,2	9,7	18,9	44,0			
180°C	9,0	16,9	27,8	68,7			

Patentansprüche

1. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung, enthaltend

 a) 5 bis 99 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblöcken S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist,
 b) 1 bis 95 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels mit einer höheren Polarität als Weißöl und einer geringeren Polarität als Diisooctylphthalat,
 c) 0 bis 50 Gew.-% eines Polyolefines und
 d) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe,

 wobei die Summe aus a) bis d) 100 Gew.-% beträgt.

2. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

 a) 49 bis 94 Gew.-% des Blockcopolymeren,
 b) 4 bis 49 Gew.-% des Plastifizierungsmittels,
 c) 1 bis 30 Gew.-% des Polyolefins und
 d) 1 bis 40 Gew.-% an Zusatzstoffen

 enthält.

3. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Blockcopolymer ein symmetrisches Dreiblockcopolymer oder ein Sternblockcopolymer mit außenliegenden Blöcken S und ein oder mehreren dazwischenliegenden Blöcken B/S enthält.

4. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnt, daß das Blockcopolymere einen Diengehalt von weniger als 50 Gew.-% und einen Anteil der aus den Blöcken B/S gebildeten Weichphase von mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Blockcopolymere, aufweist.

5. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Plastifizierungsmittel einen Fettsäureester, Fettsäureamid oder Fettalkoholester oder Mischungen davon mit paraffinischen oder naphthenischen Ölen enthält.

6. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Plastifizierungsmittel Pflanzenöl oder eine Mischung aus Pflanzenöl und Weißöl enthält.

7. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyolefin Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen oder Polyisobutylen enthält.

8. Verfahren zur Herstellung von elastischen und flexiblen Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet.

9. Verfahren zur Herstellung von Formteilen mit steifen und flexiblen Bereichen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß einer der Ansprüche 1 bis 7 als flexible Komponente und ein schlagzäh modifiziertes oder nicht modifiziertes Styrolhomo- oder copolymer, einen Polyester oder Polycarbonat als steife Komponente im Zweikomponentenspritzguß einsetzt.

10. Formteile mit steifen und flexiblen Bereichen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9.

11. Elastische und flexible Formteile, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

12. Spielzeug, Spielzeugteile, Griffe, Bedienungsknöpfe, Antirutschausrüstung, Dichtungen, Schalter, Gehäuse mit Dichtlippen, Flexodruckplatten, Schuhsohlen, Schläuche, Profile, medizinische Artikel wie Infusionsbestecke, Atemmasken und Dialyseeinheiten, Elektrogerätegehäuse, Sanitärartikel, Zahnbürsten, Kabel-Isolier- und Mantelmassen, Schallschutzelement, Faltenbälge, Walzen, Rollen oder Teppichrücken erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 00/03815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 20248 A (BASF AG ;NIESSNER NORBERT (DE); KNOLL KONRAD (DE); BENDER DIETMAR) 4 July 1996 (04.07.96) cited in the aplication * page 5, line 20- page 7, line 20; page 17, line 10-18 ; page 26, lines 5-9 ; page 25, lines 11-44; the abstract* page 26, lines 35-45	1,3-5, 7-12
X	EP 0 733 676 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 25 September 1996 (26.09.96) *page 3, lines 12-22; page 3, lines 26-29; page 3, lines 46-56; page 4, lines 4-39; page 5, line 15* page 5, lines 12-36	1-3,7-12

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 July 2000	02/08/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hammond, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ɔnal Application No
PCT/EP 00/03815

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 733 677 A (SHELL INT RESEARCH) 25 September 1996 (25.09.96) *page 3, lines 44-46; page 3, lines 20-50, page 4, lines 14-23; page 4, lines 28-35; page 4, lines 10-13* page 3, lines 9-14	1-8,11, 12
X	WO 96 23823 A (BASF AG ;NIESSNER NORBERT (DE); KNOLL KONRAD (DE); NAEGELE PAUL (D) 8 August 1996 (08.08.96) *page 27, lines 30-34; page 5, line 16- page 7, line 17; page 26, line 38- page 27, line 28; page 14, line 44 - page 15, line 5* the abstract	1,3-5, 8-12
X	EP 0 770 645 A (RIKEN VINYL IND) 2 May 1997 (02.05.97) *claim 9; page 4, lines 32-35; page 5, lines 11-22; page 5, lines 34-36; page 9, line 40-page 10, line 11; example; the abstract* page 2, lines 10-13	1-3,5,7, 8,11,12
P,X	WO 99 46330 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); WUENSCH JOSEF (DE); KNOLL KONRAD) 16 September 1999 (16.09.99) *the abstract; page 7, lines 24-27; page 2, line 15- page 4, line 36; page 6, line 33-page 7, line 22* claims 1-8	1,3-5, 8-12
X	WO 98 01506 A (SHELL INT RESEARCH) 15 January 1998 (15.01.98) page 2, line 20-page 6, line 18; claims 1-10	1-3,7,8, 11,12
A	GB 2 250 295 A (ASAHI CHEMICAL IND) 3 June 1992 (03.06.92) page 12, lines 9-11; claims 1,4-6	1-12
A	US 4 772 657 A (AKIYAMA YOSHIKUNI ET AL) 20 September 1988 (20.09.88) the abstract; claims 1-19	1-12

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter ional Application No
PCT/EP 00/03815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9620248 A	04-07-1996	DE 4446896 A	04-07-1996
		AU 4347096 A	19-07-1996
		CN 1171130 A	21-01-1998
		CN 1171805 A	28-01-1998
		DE 59503955 D	19-11-1998
		DE 59505334 D	15-04-1999
		WO 9620249 A	04-07-1996
		EP 0800554 A	15-10-1997
		EP 0800555 A	15-10-1997
		ES 2129886 T	16-06-1999
		ES 2122714 T	16-12-1998
		JP 10511418 T	04-11-1998
		JP 10511421 T	04-11-1998
EP 0733676 A	25-09-1996	DE 69604953 D	09-12-1999
		DE 69604953 T	15-06-2000
		JP 2989136 B	13-12-1999
		JP 8319383 A	03-12-1996
		US 6045152 A	04-04-2000
EP 0733677 A	25-09-1996	US 5726239 A	10-03-1998
		BR 9601074 A	06-01-1998
		CA 2172351 A	25-09-1996
		CN 1137049 A	04-12-1996
		JP 8269296 A	15-10-1996
		TR 960887 A	21-10-1996
WO 9623823 A	08-08-1996	DE 19503326 A	08-08-1996
		EP 0807132 A	19-11-1997
EP 0770645 A	02-05-1997	JP 8225713 A	03-09-1996
		JP 9151295 A	10-06-1997
		JP 9278979 A	28-10-1997
		DE 69606489 D	09-03-2000
		US 6048933 A	11-04-2000
		US 5929165 A	27-07-1999
WO 9946330 A	16-09-1999	DE 19810141 A	16-09-1999
		AU 3143399 A	27-09-1999
WO 9801506 A	15-01-1998	BR 9710185 A	10-08-1999
		DE 69701464 D	20-04-2000
		EP 0910610 A	28-04-1999
		ES 2143318 T	01-05-2000
GB 2250295 A	03-06-1992	CA 2056206 A	30-05-1992
		DE 4139417 A	04-06-1992
		FR 2669879 A	05-06-1992
		JP 2688135 B	08-12-1997
		JP 5038996 A	19-02-1993
		US 5358986 A	25-10-1994
US 4772657 A	20-09-1988	JP 1707434 C	27-10-1992
		JP 2062584 B	26-12-1990
		JP 62199637 A	03-09-1987
		JP 2025201 C	26-02-1996
		JP 3039546 B	14-06-1991
		JP 62020551 A	29-01-1987

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter ional Application No
PCT/EP 00/03815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4772657 A		JP 1049423 B	24-10-1989
		JP 1681271 C	31-07-1992
		JP 62025149 A	03-02-1987
		JP 1932204 C	26-05-1995
		JP 5078582 B	29-10-1993
		JP 62048758 A	03-03-1987
		DE 3675095 D	29-11-1990
		EP 0209874 A	28-01-1987
		ES 2001020 A	16-04-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03815

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L53/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 20248 A (BASF AG ;NIESSNER NORBERT (DE); KNOLL KONRAD (DE); BENDER DIETMAR) 4. Juli 1996 (1996-07-04) in der Anmeldung erwähnt * Seite 5, Zeile 20 - Seite 7, Zeile 20 ; Seite 17, Zeile 10-18 ; Seite 26, Zeile 5-9 ; Seite 25, Zeile 11-44 ; Zusammenfassung * Seite 26, Zeile 35-45 ---	1,3-5, 7-12
X	EP 0 733 676 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 25. September 1996 (1996-09-25) * Seite 3, Zeile 12-22 ; Seite 3, Zeile 26-29 ; Seite 3, Zeile 46-56 ; Seite 4, Zeile 4-39 ; Seite 5, Zeile 15 * Seite 5, Zeile 12-36 --- -/--	1-3,7-12

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Juli 2000	02/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hammond, A

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03815

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 733 677 A (SHELL INT RESEARCH) 25. September 1996 (1996-09-25) * Seite 3, Zeile 44-46 ; Seite 3, Zeile 20-50 ; Seite 4, Zeile 14-23 ; Seite 4, Zeile 28-35 ; Seite 4, Zeile 10-13 * Seite 3, Zeile 9-14	1-8,11, 12
X	WO 96 23823 A (BASF AG ;NIESSNER NORBERT (DE); KNOLL KONRAD (DE); NAEGELE PAUL (D) 8. August 1996 (1996-08-08) * Seite 27, Zeile 30-34 ; Seite 5, Zeile 16 - Seite 7, Zeile 17 ; Seite 26, Zeile 38 - Seite 27, Zeile 28 ; Seite 14, Zeile 44 - Seite 15, Zeile 5 * Zusammenfassung	1,3-5, 8-12
X	EP 0 770 645 A (RIKEN VINYL IND) 2. Mai 1997 (1997-05-02) * Ansprüche 9 ; Seite 4, Zeile 32-35 ; Seite 5, Zeile 11-22 ; Seite 5, Zeile 34-36 ; Seite 9, Zeile 40 - Seite 10, Zeile 11 ; Beispiele ; Zusammenfassung * Seite 2, Zeile 10-13	1-3,5,7, 8,11,12
P,X	WO 99 46330 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); WUENSCH JOSEF (DE); KNOLL KONRAD) 16. September 1999 (1999-09-16) * Zusammenfassung ; Seite 7, Zeile 24-27 ; Seite 2, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 36 ; Seite 6, Zeile 33 - Seite 7, Zeile 22 * Ansprüche 1-8	1,3-5, 8-12
X	WO 98 01506 A (SHELL INT RESEARCH) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 2, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 18; Ansprüche 1-10	1-3,7,8, 11,12
A	GB 2 250 295 A (ASAHI CHEMICAL IND) 3. Juni 1992 (1992-06-03) Seite 12, Zeile 9-11; Ansprüche 1,4-6	1-12
A	US 4 772 657 A (AKIYAMA YOSHIKUNI ET AL) 20. September 1988 (1988-09-20) Zusammenfassung; Ansprüche 1-19	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03815

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9620248 A	04-07-1996	DE 4446896 A	04-07-1996
		AU 4347096 A	19-07-1996
		CN 1171130 A	21-01-1998
		CN 1171805 A	28-01-1998
		DE 59503955 D	19-11-1998
		DE 59505334 D	15-04-1999
		WO 9620249 A	04-07-1996
		EP 0800554 A	15-10-1997
		EP 0800555 A	15-10-1997
		ES 2129886 T	16-06-1999
		ES 2122714 T	16-12-1998
		JP 10511418 T	04-11-1998
		JP 10511421 T	04-11-1998
EP 0733676 A	25-09-1996	DE 69604953 D	09-12-1999
		DE 69604953 T	15-06-2000
		JP 2989136 B	13-12-1999
		JP 8319383 A	03-12-1996
		US 6045152 A	04-04-2000
EP 0733677 A	25-09-1996	US 5726239 A	10-03-1998
		BR 9601074 A	06-01-1998
		CA 2172351 A	25-09-1996
		CN 1137049 A	04-12-1996
		JP 8269296 A	15-10-1996
		TR 960887 A	21-10-1996
WO 9623823 A	08-08-1996	DE 19503326 A	08-08-1996
		EP 0807132 A	19-11-1997
EP 0770645 A	02-05-1997	JP 8225713 A	03-09-1996
		JP 9151295 A	10-06-1997
		JP 9278979 A	28-10-1997
		DE 69606489 D	09-03-2000
		US 6048933 A	11-04-2000
		US 5929165 A	27-07-1999
WO 9946330 A	16-09-1999	DE 19810141 A	16-09-1999
		AU 3143399 A	27-09-1999
WO 9801506 A	15-01-1998	BR 9710185 A	10-08-1999
		DE 69701464 D	20-04-2000
		EP 0910610 A	28-04-1999
		ES 2143318 T	01-05-2000
GB 2250295 A	03-06-1992	CA 2056206 A	30-05-1992
		DE 4139417 A	04-06-1992
		FR 2669879 A	05-06-1992
		JP 2688135 B	08-12-1997
		JP 5038996 A	19-02-1993
		US 5358986 A	25-10-1994
US 4772657 A	20-09-1988	JP 1707434 C	27-10-1992
		JP 2062584 B	26-12-1990
		JP 62199637 A	03-09-1987
		JP 2025201 C	26-02-1996
		JP 3039546 B	14-06-1991
		JP 62020551 A	29-01-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03815

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4772657 A		JP 1049423 B	24-10-1989
		JP 1681271 C	31-07-1992
		JP 62025149 A	03-02-1987
		JP 1932204 C	26-05-1995
		JP 5078582 B	29-10-1993
		JP 62048758 A	03-03-1987
		DE 3675095 D	29-11-1990
		EP 0209874 A	28-01-1987
		ES 2001020 A	16-04-1988